

## TRANSLATION

REPUBLIC OF FRANCE

NATIONAL INSTITUTE FOR  
INDUSTRIAL PROPERTY

PARIS

Publication N°

2 392 090

A1

### FRENCH PATENT APPLICATION

(21)

N° 78 15312

---

(54) Liquid oven cured lacquers (enamels) from a single component

(51) International classification (Int. Cl2) : C 09 D 3/72

(22) Application date : May 23, 1978, at 16 h. 2 mn.

(33), (32), (31) Convention priority : Patent application filed in the Federal German Republic of Germany May 23, 1977, n° P 27 23 117.0 in the name of the applicant.

(41) Date open to public inspection : B.O.P.I "Listes" n° 51 of 12-22-1978

---

(71) Applicant : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, residing in the Federal German Republic.

(72) Inventor :

(73) Assignee : same as (71)

(74) Agent : Cabinet Beau de Lomenie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

The present invention relates to liquid oven cured lacquers (enamels) having a high solids content, which can be used as single component systems.

Oven cured lacquers are known based on polyester containing hydroxy radicals, which are crosslinked by polyisocyanates. Patent application DOS n° 2 539 104 filed in the Federal German Republic describes oven cured lacquers constituted from polymers containing hydroxy radicals (optionally polyesters), amine-formaldehyde resins, polyisocyanates and optionally mono- or dialcohols, solvents, pigments, fillers and crosslinking catalysts. These reaction mixtures can be stored for a maximum of a few days without crosslinking at ambient temperature; consequently, these are typical two-component systems and the polyisocyanate must be stored separately and mixed with the remaining components only a short time before use of the lacquer (see paragraph 2 of the previously cited patent application).

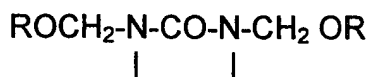
The invention has as its object liquid oven cured lacquers having a high solids content and a low viscosity, which are used in the form of single component systems, and which can harden to form coatings having high hardness and high brightness.

The invention has as its object single component liquid oven cured lacquers which are constituted, in addition to pigments and/or other optional auxiliaries and additives, from :

A) 30 to 80 % by weight of monomers containing hydroxy radicals or oligomers containing hydroxy radicals, having a molecular weight less than 1000 and preferably less than 600,

B) 3 to 60 % by weight of at least one crosslinked aminoplast resin, and

C) 3 to 50 % by weight of a chain extension reactive component having a molecular weight less than 1000, characterized in that the chain extension reactive component C is constituted a) from blocked diisocyanates and/or b) from compounds containing two radicals  $\text{-CO-NH-CH}_2\text{OR}$  radicals per molecule and/or c) urea derivatives which preferably contain the radical



where each symbol R represents a hydrogen atom or an alkyl radical comprising 1 to 4 carbon atoms,  
the percentages being expressed relative to the sum of the components A to C.

The oven cured lacquers of the invention, despite their low viscosity, can be applied with solids contents greater than 70 % by weight and in most cases

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

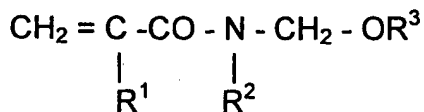
greater than 75 % by weight. As a general rule, after oven drying, the residue, expressed as a percentage, constitutes the solid content.

In numerous cases, it is possible to completely avoid the use of a solvent, in particular when the lacquers are applied by casting or hot spraying. The lacquers of the invention constitute single component systems, in contrast to the two component lacquers of the above cited patent application, and it is possible to mix all the components without practically hindering the stability of the mixture during storage at ambient temperature.

Furthermore, in a surprising manner, the lacquers of the invention make it possible to obtain simultaneously a high solids content and good lacquer properties.

It is possible to use as the component A oligomer polymers, polycondensates or polyaddition compounds. The number average molecular weight is determined by vapor pressure osmometry in acetone as the solvent.

The polymers which can be used in part or totally as component A are homopolymers or oligomer copolymers having an average molecular weight comprised between 600 and 1000 and at least two hydroxy radicals per molecule; it is possible for example to use the following monomers as starting materials : esters of acrylic acid or methacrylic acid and saturated aliphatic diols comprising 2 to 4 carbon atoms, for example 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate and the corresponding methacrylic esters; acrylic acid and methacrylic acid; the alkyl esters of acrylic acids and the alkyl esters of methacrylic acid comprising 1 to 18 and preferably 1 to 8 carbon atoms in the alkyl fragment, such as for example methyl acrylate, ethyl acrylate, propyl acrylate, tert-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, stearyl acrylate and the corresponding methacrylic esters; cyclohexyl acrylate and cyclohexyl methacrylate; acrylonitrile and methacrylonitrile; acrylamide and methacrylamide and the N-methylol-acrylamide and methacrylamide of general formula :



where

R<sup>1</sup> represents a hydrogen atom or a methyl radical,

R<sup>2</sup> represents a hydrogen atom or an alkyl radical, and

R<sup>3</sup> represents an alkyl or cycloalkyl radical such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl or cyclohexyl.

As examples of appropriate polyaddition products, it is possible to cite the reaction products of dicarboxylic acids and glycidyl compounds, such as those

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

described, for example, in patent application DOS n° 2 410 513 filed in the Federal German Republic.

As examples of glycidyl compounds which can be used it is possible to cite the 2,3-epoxy-1-propanol esters of monoacids comprising 4 to 18 carbon atoms such as glycidyl palmitate, glycidyl laurate, glycidyl stearate; the alkylene oxides comprising 4 to 18 carbon atoms such as butylene oxide; glycidyl ethers such as octyl oxide and glycidyl.

It is possible to use in this preparation all the dicarboxylic acids indicated in II below. It is also possible to use the monocarboxylic acids indicated in I.

However, the preferred A compounds are monomeric esters, for example the bis-hydroxyalkyl esters of dicarboxylic acids, esters of monocarboxylic acids and polyols comprising more than two hydroxy radicals and the oligo-esters having molecular weights comprised between 200 and 1000 and preferably less than 600, which can be prepared using condensation reactions from the usual starting materials in lacquer chemistry. It is possible to cite as examples :

I. alcohols comprising 2 to 24 and preferably 2 to 10 carbon atoms and 2 to 6 hydroxy radicals connected to non-aromatic carbon atoms, for example ethylene glycol, the propylene glycols, diethylene glycol, dipropylene glycol, the butane diols, neopentyl glycol, the hexane diols, the hexane triols, perhydro bisphenol, dihydroxymethyl cyclohexane, glycerol, tri-hydroxymethyl ethane, tri-hydroxymethyl propane, pentaerythritol, dipentaerythritol and mannitol;

II. dicarboxylic and polycarboxylic acids comprising 4 to 36 carbon atoms and 2 to 4 carboxy radicals as well as their esterifiable derivatives such as the anhydrides and their esters, for example phthalic acid or anhydride, isophthalic acid, terephthalic acid, hexahydroxyterephthalic acid, hexahydroxyisophthalic acid, the alkyltetrahydroxyphthalic acids, endomethylene-tetrahydroxyphthalic anhydride, adipic acid, succinic acid, maleic acid, fumaric acid, the fatty acid dimers, trimellitic acid, pyromellitic acid and azelaic acid;

III. monocarboxylic acids comprising 6 to 24 carbon atoms, for example octanoic acid, 2-ethyl-hexanoic acid, benzoic acid, p-tert-butylbenzoic acid, hexahydro-benzoic acid, mixtures of monocarboxylic acids with natural oils and fats such as the fatty acids of coconut oil, the fatty acids of soy bean oil and the fatty acids of castor oil, hydrogenated and isomerized fatty acids such as the fatty acids of "Conjevandol" and their mixtures; it is also possible to use the fatty acids in the form glycerides and make them react by transesterification and/or dehydration;

IV. monoalcohols comprising 1 to 18 carbon atoms, for example methanol, ethanol, isopropanol, cyclohexanol, benzyl alcohol, isodecanol, nonanol, octanol and oleic alcohol.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

It is possible to obtain the monomer esters and the oligomer esters in a known manner by condensation in an inert gaseous atmosphere at temperatures of 100 to 260°C, preferably 130 to 220°C, in a molten mass or under azeotropic conditions, as described, for example, in Methoden der Organische Chemie (Methods of Organic Chemistry) (Houben-Weyl), volume 14/2, 1-5, 21-23, 40-44, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, or by C. R. Martens "Alkyd Resins" 51-59, Reinhold Plastics Appl. Series, Reinhold Publishing Company, New York, 1961.

The ratio of materials I to IV used to prepare the oligoesters A depends primarily on the desired properties of the lacquer and of the components B and C in the mixture. It is not always necessary to jointly use materials I, II, III and IV; for example, it is possible to obtain appropriate oligoesters from diols and optionally polyols and dicarboxylic acids which have been reacted to a low degree of condensation, or from monoalcohols, tricarboxylic acids and diols and optionally polyols, or from monocarboxylic acids, dicarboxylic acids and/or polycarboxylic acids and diols and/or polyols. The molecular weights of the reaction products obtained depend on the ratios of the quantities of the starting materials and on the degree of condensation; it is known that they can be calculated and it is also possible to consult the U. Holfort publication "Farbe und Lack 68" n° 8 (1962), pages 513-517.

Resins are often used which do not contain radicals derived from dicarboxylic or polycarboxylic acids. In this manner, it is possible to avoid formation of high molecular weight condensates. The same effect is obtained when using resins comprising dicarboxylic or polycarboxylic acid radicals in which only one carboxylic acid radical is esterified.

The characteristics of the polymers A correspond to the number of functional groups present in these polymers. In principle, the polymer A must have an average functionality of 2 to 4, preferably 2 to 3, and the functionality is the sum of the individual functionalities of reactive groups. The functionality is considered to be the average number of reactive chemical groups per molecule.

As examples of functional groups, it is possible to cite  $\text{-CO-NH}_2$  and  $\text{-CO-NH-CH}_2\text{-O-CH}_3$ , but preferably  $\text{-OH}$  and  $\text{-COOH}$ .

The hydroxyl index of components A must be comprised between 80 and 400, preferably 120 and 280, and the acid indices of components A must be comprised between 0 and 40 and preferably 1 and 25. It is known that it is possible to obtain the desired acid index and hydroxyl index by appropriate choice of the quantity and nature of the starting materials and the degree of condensation.

It is understood that it is possible to use as component A mixtures of different materials provided they do not present incompatibilities. The particularly

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

preferred components A are esters, modified by monomer or oligomer fatty acids, or mixtures containing these esters as their principal component.

The crosslinked aminoplast resins B are resins which contain, per molecule, more than two radicals capable of reacting for example with hydroxy radicals. The preferred aminoplast resins are urea, melamine or benzo-guanamine resins which are etherified with monoalcohols comprising 1 to 4 carbon atoms; these are described, for example in D. H. Solomon "The Chemistry of Organic Film Formers", pages 235-240, John Wiley & Sons Inc., New York 1967, or in Methoden der Organische Chemie (Methods of Organic Chemistry) (Houben-Weyl), volume 14/2, pages 319 and following, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963. It is particularly preferred to use the hexamethoxymethylmelamines.

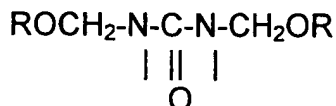
The blocked diisocyanates a) used as component C are constituted by organic diisocyanates comprising 4 to 27 carbon atoms, such as, for example, 2,4-diisocyanato toluene or 2,6-diisocyanato toluene, 1,3-diisocyanato benzene, 4,4'-diisocyanato diphenylmethane, 1,3-diisocyanato or 1,4-diisocyanato xylene, 1,6-diisocyanato hexane, 4,4'-diisocyanato dicyclohexylmethane, 2,4-diisocyanato or 2,6-diisocyanato cyclohexane, 1,5-diisocyanato naphthalene or isophorone diisocyanate, which are blocked by the usual blocking agents such as oximes, phenols and malonic esters. These compounds are described, for example in G. R. Griffin, Industrial and Eng. Chem., Prod. Res. Develop., vol. 1, n° 4 (1962), page 265; W. J. McKillig, Adv. Urethane Sci. technol. 3 (1974), pages 81-107, S. Petersen, Leibigs Ann. Chem. 562, pages 205-228 (1949) and patent application DOS n° 220 806 filed in the Federal German Republic. The diisocyanates blocked with aliphatics are preferred. The use of isophorone diisocyanate blocked with a malonic esters, which is described in the patent application DOS n° 2 436 872 filed in the Federal German Republic is particularly preferred.

As examples of appropriate compounds b) comprising two groups of structure  $\text{-CO-NH-CR}_2\text{OR}$  per molecule, it is possible to cite the products from the condensation of diamides of dicarboxylic acids and formaldehyde which are optionally etherified with aliphatic monoalcohols comprising 1 to 4 carbon atoms. The preparation of these alkoxymethyldicarboxamides is described relative to the adipic acid diamide in Methoden der Organische Chemie (Methods of Organic Chemistry) (Houben-Weyl), volume 14/2, page 377, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, and in the case of oxalic acid derivatives by M. M. Moosumzade in Azerbeid. Khim. Zh. 1963 (2) 13-20. In order to prepare the cited compounds, it is possible to use dicarboxylic acids comprising 2 to 24 carbon atoms such as, for example, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, the cyclohexane-dicarboxylic acids, fatty acid dimers and the aromatic-aliphatic dicarboxylic acids in which the carboxy radicals are not attached to aromatic carbon atoms, as well as the diol esters of bis-carbamic acid, whose reaction leads to a lengthening of the chains and is described relative to 1,4-butane diol in

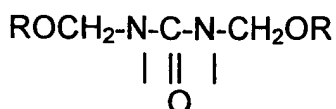
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Methoden der Organische Chemie (Methods of Organic Chemistry) (Houben-Weyl), volume 14/2, page 379, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963.

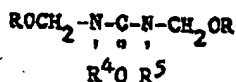
Components C which are particularly appropriate are the compounds c) which contain the radical :



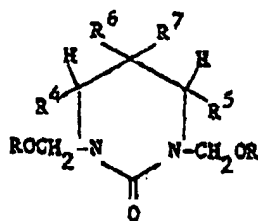
It is possible to cite as examples of components c) containing the radical :



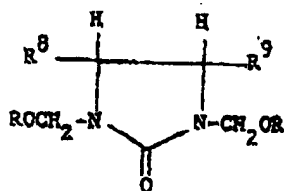
the compounds of formula :



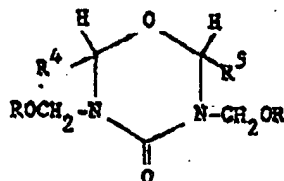
(I)



(II)



(III)



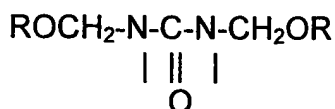
(IV)

where R and R<sup>4</sup> to R<sup>9</sup> represent a hydrogen atom or preferably an alkyl radical comprising 1 to 4 carbon atoms.

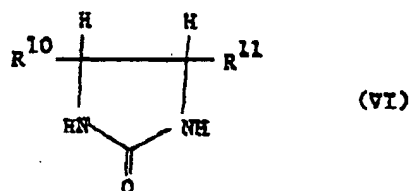
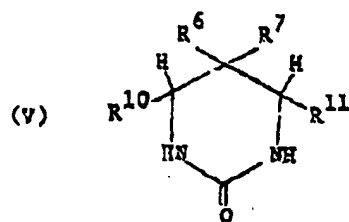
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

The ureas of formula (I) are particularly preferred in which  $R^4$  and  $R^5$  represent a hydrogen atom and  $R$  represents  $-C_4H_9$ .

As components c) which do not contain radicals of formula :



it is possible to cite the compounds of formula :



in which  $R^{10}$  and  $R^{11}$  represent  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}^4$  or  $-\text{OR}^5$ .

However, it is particularly preferred to use derivatives of cyclic ureas such as N,N'-bis-(alkoxymethyl) ureas, bis-3,5-(methoxymethyl) tetrahydro-1,3,5-oxadiazine-4-one [N,N'-bis-(methoxymethyl)urone] and bis-1,3-(methoxymethyl) 2-imidazolidinone.

The quantity of components A, B and C chosen depends on the desired properties of the lacquer. Particularly hard coatings are obtained with contents of component B and particularly elastic coatings are obtained with high contents of component C.

There are numerous possible reactions between the individual components which can be conceived in the case of the oven cured lacquers of the invention. It is probable that, in the ideal case, component A reacts with the bifunctional component C to form essentially linear polymers, of high molecular weight, which are then rendered insoluble by the crosslinking agents B.

It is possible to dilute the oven cured lacquers of the invention using the usual solvents such as esters, alcohols or ketones, the quantity of solvent depending on the desired lacquer viscosity. Preferably, the quantity of solvent does not exceed 30 % by weight relative to the sum of components A to C. It is possible to replace the solvent completely or partially by reactive diluants, i.e. low viscosity organic compounds which, when oven dried, are not eliminated from the lacquer film, but are bonded to the polymer network. As examples of appropriate reactive diluants, it is possible to cite monomolecular hydroxylated compounds comprising at least two hydroxy radicals per molecule and having molecular

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

weights between 66 and 1000, such as those described in patent applications DOS n° 2 253 300 and n° 2 433 489 filed in the Federal German Republic.

The oven cured lacquers of the invention can contain 0.001 to 1 % by weight, relative to the sum of components A to C, of crosslinking catalysts such as for example organic sulfonic acids such as p-toluenesulfonic acid and/or organic tin compounds, for example dibutyl-tin dilaurate and/or tertiary amines such as for example tributylamine.

In addition, the oven cured lacquers of the invention can contain other auxiliaries and additives such as inhibitors, agents for controlling the fluidity, matting agents, agents which prevent sedimentation, antifoam agents, plasticizers and similar agents.

The oven cured lacquers of the invention are generally applied in thick layers of 40 to 180  $\mu\text{m}$ , using the usual application processes such as casting, spraying, immersion and application using a brush. They can be hardened by oven treatment at temperatures comprised between 80 and 280°C, in general 100 and 160°C.

The invention is illustrated by the following non-limiting examples in which the percentages and the parts are expressed by weight.

### **Preparation of component A**

#### **Resin 1**

4422 parts of 1,1,1-tri-(hydroxymethyl) propane and 9174 parts of the fatty acid Conjuvandol are heated slowly to 220°C under a nitrogen atmosphere with stirring, and the mixture is maintained at this temperature while eliminating water, until an acid index of about 1 is reached. The calculated molecular weight of the resin obtained is 395.

#### **Resin 2**

268 parts of 1,1,1-tri-(hydroxymethyl) propane and 244 parts of benzoic acid are heated slowly to 220°C under a nitrogen atmosphere with stirring, and the mixture is maintained at this temperature while eliminating water, until an acid index of about 1 is reached. The calculated molecular weight of the resin obtained is 238.

#### **Resin 3**

10,004 parts of benzoic acid, 22,795 parts of the fatty acid Conjuvandol and 11,152 parts of pentaerythritol are heated slowly to 220°C under a nitrogen atmosphere with stirring, and the mixture is maintained at this temperature while

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

eliminating water, until an acid index of about 3 is reached. 9,892 parts of phthalic anhydride are added to 33,420 parts of the reaction mixture and the mixture obtained is maintained at 140°C until an acid index of about 80 is reached. The calculated molecular weight of the resin obtained is 648.

#### **Resin 4**

94 parts of azelaic acid and 124 parts of ethylene glycol are heated to 150-193°C under a nitrogen atmosphere with stirring until an acid index of about 2 is reached. The water of the reaction is eliminated using a Vigreux column. The excess ethylene glycol is then eliminated by vacuum distillation. The remaining condensate is a low viscosity liquid having a calculated molecular weight of 370 and a viscosity of 270 mPa.s.

Examples 1 and 2 which follow illustrate clear lacquers of the invention. They are compared with clear lacquers which are outside the scope of the invention obtained in comparative examples 3, 4 and 5 where, in addition to resin 1, only component C (comparative examples 4 and 5) or component B (comparative example 3) is present, but not a combination of these components.

#### **Example 1**

39.4 parts of resin 1, 23.8 parts of resin 2, 67.8 parts of an 80 % solution of isophorone diisocyanate blocked with a malonic ester in ethylglycol acetate and 29.4 parts of hexamethoxymethylmelamine are stirred with 0.3 parts of p-toluenesulfonic acid to obtain a clear lacquer.

#### **Example 2**

39.4 parts of resin 1, 23.8 parts of resin 2, 19.0 parts of bis-(methoxymethyl) urone, 20.6 parts of hexamethoxymethylmelamine and 0.2 parts of p-toluenesulfonic acid are stirred to obtain a clear lacquer.

#### **Comparative example 3**

39.4 parts of resin 1, 23.8 parts of resin 2, 29.4 parts of hexamethoxymethylmelamine and 0.3 parts of p-toluenesulfonic acid are stirred to obtain a clear lacquer which does not contain component C.

#### **Comparative example 4**

39.4 parts of resin 1, 23.8 parts of resin 2 and 67.8 parts of an 80 % solution of isophorone diisocyanate blocked with a malonic ester in ethylglycol acetate are stirred with to obtain a clear lacquer which does not contain component B.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

### **Comparative example 5**

39.4 parts of resin 1, 23.8 parts of resin 2, 19.0 parts of bis-(methoxymethyl) urone and 0.2 parts of p-toluenesulfonic acid are stirred to obtain a clear lacquer which does not contain component B.

A thick layer about 150  $\mu\text{m}$  of the clear lacquers of the examples and comparative examples 1 to 5 is applied to metal sheets and cured in an oven for 30 minutes at 140°C. The properties of the coatings are given in the following table, as well as the residue after oven treatment (determined by heating to 125°C for 90 minutes).

	Residue after Oven drying	Hardness	Folding test
Example 1	78.5 %	Hard to the nail	Non cracked
Example 2	85.6 %	Hard to the nail	Non cracked
Comparative Example 3	86.8 %	Hard to the nail	Flakes off
Comparative Example 4	76.3 %	Not hard to the nail	Non cracked
Comparative Example 5	90.3	Sticky	Non cracked

The results show that, although it is possible to obtain high residue contents after oven drying with lacquers which are outside the scope of the invention, the coatings obtained do not have good mechanical properties. In contrast, the lacquers of the invention make it possible to obtain high residue contents after oven drying as well as good mechanical properties.

### **Example 6**

19.7 parts of resin 1, 11.9 parts of resin 2, 8.7 parts of N,N'-bis-(methoxymethyl)-2-imidazolidone, 7.5 parts of hexamethoxymethylmelamine and 0.16 parts p-toluenesulfonic acid are combined to obtain a fluid lacquer which contains no solvent. The lacquer is applied to a metallic sheet and oven cured for 30 minutes at 125°C. A coating is obtained which is clear, hard, resistant to scratching and elastic.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

### **Example 7**

19.7 parts of resin 1, 30.0 parts of resin 3, 47.6 parts of resin 2, 25.8 parts of N,N'-bis-(methoxymethyl)-2-imidazolidone, and 92.3 parts of titanium dioxide pigment are combined to form a base for a white lacquer which is ground in the usual manner. 30.8 parts of hexamethoxymethylmelamine and 0.3 parts p-toluenesulfonic acid (in solution in the diluant) are added and the mixture is diluted with ethylglycol acetate to a viscosity corresponding to a flow time of 30 seconds (according to German standard DIN 53 211, cup DIN n° 4) and it is sprayed on glass plates. The diluted lacquer has a residue after oven drying (90 minutes at 125°C) of 78.5 %. The lacquer coating presents the following properties :

Curing conditions	30 min./125°C	30 min./150°C
Brightness (Gardner, 20°C)	91 %	89 %
Pendulum hardness (German standard DIN 53 157)	111 s	126 s

### **Example 8**

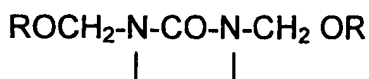
9.85 parts of resin 1, 34.15 parts of resin 3, 47.6 parts of resin 2, 18.8 parts of resin 4 and 31.1 parts of N,N'-bis-(methoxymethyl) urone are mixed with 102.4 parts of titanium dioxide pigment and ground in the usual manner after an aging period. The paste so obtained is mixed with 34.2 parts of hexamethoxymethylmelamine and 0.34 parts of dissolved p-toluenesulfonic acid are added and the mixture is diluted with ethylglycol acetate to a viscosity corresponding to a flow time of 30 seconds (according to German standard DIN 53 211, cup DIN n° 4). The lacquer is sprayed on glass plates and on a metallic sheet and cured in an oven for 30 minutes at 150°C. The lacquer coating obtained has a high brightness (Gardner 20°C : 86 %), a high pendulum hardness ( 126 s according to German standard DIN 53 157) and a good elasticity. The residue after oven drying (determined as in example 7 is 78.6 %).

It is understood that various modifications can be made by one skilled in the art to the systems and processes described above, which were described only as non-limiting examples, without going outside the scope of the invention.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## CLAIMS

- 1) Single component liquid oven cured lacquer, characterized in that
  - (A) 30 to 80 % by weight of monomers containing hydroxy radicals or oligomers containing hydroxy radicals, having a molecular weight less than 1000,
  - (B) 3 to 60 % by weight of at least one crosslinked aminoplast resin, and
  - (C) 3 to 50 % by weight of one or more chain extension reactive components having a molecular weight less than 1000, the chain extension reactive component(s) (C) being constituted (a) from a blocked diisocyanate and/or (b) from a compound containing two radicals  $\text{-CO-NH-CH}_2\text{OR}$  radicals per molecule and/or (c) a reactive urea derivative, the percentages by weight being expressed relative to the sum of the constituents A, B and C.
- 2) Single component liquid oven cured lacquer according to claim 1, characterized in that it contains a pigment and/or an auxiliary or additional additive.
- 3) Single component liquid oven cured lacquer according to any of the claims 1 and 2, characterized in that the oligomer has a molecular weight less than 600.
- 4) Single component liquid oven cured lacquer according to any of the preceding claims, characterized in that the aminoplast resin of constituent B is the reaction product of formaldehyde with urea, melamine or benzoguanamine which have been etherified with a monoalcohol comprising 1 to 4 carbon atoms.
- 5) Single component liquid oven cured lacquer according to any of the preceding claims, characterized in that the blocked diisocyanate is 2,4-diisocyanato toluene or 2,6-diisocyanato toluene, 1,3-diisocyanato benzene, 4,4'-diisocyanato diphenylmethane, 1,3-diisocyanato or 1,4-diisocyanato xylene, 1,6-diisocyanato hexane, 4,4'-diisocyanato dicyclohexylmethane, 2,4-diisocyanato or 2,6-diisocyanato cyclohexane, 1,5-diisocyanato naphthalene or isophorone diisocyanate, which are blocked by an oxime, a phenol or a malonic esters.
- 6) Single component liquid oven cured lacquer according to any of the preceding claims, characterized in that the reactive component or components are constituted from a urea derivative comprising a radical of general formula :



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

where each symbol R represents independently a hydrogen atom or an alkyl radical comprising 1 to 4 carbon atoms.

7) Single component liquid oven cured lacquer according to claim 6, characterized in that the urea derivative is a N,N'-bis-(alkoxymethyl) urea, bis-3,5-(methoxymethyl) tetrahydro-1,3,5-oxadiazine-4-one [N,N'-bis-(methoxymethyl)urone] and bis-1,3-(methoxymethyl) 2-imidazolidinone.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 392 090**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 78 15312**

(54)

Laques au four liquides à un seul composant.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **C 09 D 3/72.**

(22)

Date de dépôt ..... **23 mai 1978, à 16 h 2 mn.**

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne - le 23 mai 1977, n. P 27 23 117.0 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

**B.O.P.I. — «Listes» n. 51 du 22-12-1978.**

(71)

Déposant : Société dite : **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : **Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.**

La présente invention concerne des laques au four liquides à teneur élevée en solides, que l'on peut utiliser comme systèmes à un seul composant.

On connaît des laques au four à base de polyester renfermant des radicaux hydroxy, qui sont réticulées par des polyisocyanates. La demande de brevet DOS n° 2 539 104 déposée en République Fédérale d'Allemagne décrit des laques au four constituées de polymères renfermant des radicaux hydroxy (éventuellement des polyesters), des résines amine-formaldéhyde, des polyisocyanates et éventuellement des mono- ou dialcools, des solvants, des pigments, des charges et des catalyseurs de réticulation. On peut conserver au maximum quelques jours ces mélanges réactionnels sans qu'ils se réticulent à la température ordinaire ; par conséquent, ce sont des systèmes à deux composants typiques et l'on doit stocker séparément le polyisocyanate et ne le mélanger aux constituants restants que peu de temps avant l'emploi de la laque (voir le paragraphe 2 de la demande de brevet précitée).

L'invention a pour objet des laques au four liquides ayant une teneur élevée en solides et une faible viscosité, que l'on utilise sous forme de systèmes à un seul composant, et qui peuvent durcir pour former des revêtements de grande dureté et de brillant élevé.

L'invention a pour objet des laques au four liquides à un seul composant constituées, en plus de pigments et/ou autres auxiliaires et additifs éventuels, de :

A) 30 à 80 % en poids de monomères renfermant des radicaux hydroxy ou d'oligomères renfermant des radicaux hydroxy, ayant un poids moléculaire moyen inférieur à 1 000 et de préférence inférieur à 600,  
B) 3 à 60 % en poids d'au moins une résine aminoplaste de réticulation, et

C) 3 à 50 % en poids d'un composant réactif d'allongement de chaîne ayant un poids moléculaire inférieur à 1 000, caractérisées en ce que le composant réactif d'allongement de chaîne C est constitué de a) des diisocyanates bloqués et/ou b) des composés comportant par molécule deux radicaux de structure  $-CO-NH-CH_2OR$  et/ou c) des dérivés réactifs d'urée qui renferment de préférence le radical  $ROCH_2-N-CO-N-CH_2OR$ , où

chaque symbole R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone,

les pourcentages étant exprimés par rapport à la somme des composants A à C.

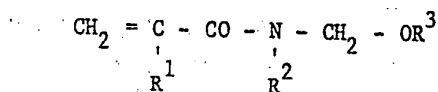
Les laques au four de l'invention, malgré leur faible viscosité, peuvent être appliquées avec des teneurs en solides supérieures à 70 % en poids et dans la plupart des cas supérieures à 75 % en poids. En règle générale, le résidu après séchage au four, exprimé en pourcentage pondéral, constitue la teneur en solides.

Dans de nombreux cas, on peut éviter totalement l'emploi d'un solvant, en particulier lorsqu'on applique les laques par coulée ou pulvérisation à chaud. Les laques de l'invention constituent des systèmes à un seul composant, contrairement aux laques à deux composants de la demande de brevet précitée, et l'on peut donc mélanger la totalité des constituants sans pratiquement nuire à la stabilité en cours de stockage du mélange à la température ordinaire.

De plus, de façon surprenante, les laques de l'invention permettent simultanément d'obtenir une teneur élevée en solides et de bonnes propriétés de laque.

On peut utiliser comme composant A des polymères oligomères, des polycondensats et des composés de polyaddition. On détermine la moyenne en nombre du poids moléculaire par osmométrie de tension de vapeur dans l'acétone comme solvant.

Des polymères que l'on peut utiliser en partie ou en totalité comme composant A sont des homopolymères ou copolymères oligomères ayant un poids moléculaire moyen compris entre 600 et 1 000 et au moins deux radicaux hydroxy par molécule ; on peut par exemple utiliser les monomères suivants comme matières premières : des esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique et de diols aliphatiques saturés comportant 2 à 4 atomes de carbone, par exemple l'acrylate d'hydroxy-2 éthyle, l'acrylate d'hydroxy-2 propyle, l'acrylate d'hydroxy-4 butyle et les esters méthacryliques correspondants ; l'acide acrylique et l'acide méthacrylique ; les esters alkyliques de l'acide acrylique et les esters alkyliques de l'acide méthacrylique comportant 1 à 18 et de préférence 1 à 8 atomes de carbone dans le fragment alkyle, tels que par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de tert-butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, l'acrylate de stéaryle et les esters méthacryliques correspondants ; l'acrylate de cyclohexyle et le méthacrylate de cyclohexyle ; l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ; l'acrylamide et le méthacrylamide et les éthers de N-méthylol-acrylamide et méthacrylamide de formule générale :



où

- $\text{R}^1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  
 $\text{R}^2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, et  
 5  $\text{R}^3$  représente un radical alkyle ou cycloalkyle, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle ou cyclohexyle.

On peut citer comme exemples de produits de polyaddition appropriés les produits de la réaction d'acides dicarboxyliques et de composés glycidyliques, tels que ceux décrits par exemple dans la demande  
 10 de brevet DOS n° 2 410 513 déposée en République Fédérale d'Allemagne.

On peut citer comme exemples de composés glycidyliques susceptibles d'être utilisés les esters de l'époxy-2,3 propanol-1 et de mono-acides comportant 4 à 18 atomes de carbone, tels que le palmitate de glycidyle, le laurate de glycidyle, le stéarate de glycidyle ; des oxydes  
 15 d'alkylène comportant 4 à 18 atomes de carbone tels que l'oxyde de butylène ; et des éthers glycidyliques tels que l'oxyde d'octyle et de glycidyle.

On peut utiliser dans cette préparation tous les acides dicarboxyliques indiqués en II ci-après. On peut également utiliser par exemple les acides monocarboxyliques indiqués en I.

20 Cependant, les composants A que l'on préfère sont des esters monomères, par exemple des esters bis-(hydroxyalkyliques) d'acide dicarboxylique, des esters d'acide monocarboxylique et de polyols comportant plus de deux radicaux hydroxy et des oligo-esters ayant des poids moléculaires compris entre 200 et 1 000 et de préférence inférieures à 600, que l'on peut  
 25 préparer selon des réactions de condensation à partir des matières premières habituelles de la chimie des laques. On peut en citer comme exemples :

I. des alcools comportant 2 à 24 et de préférence

2 à 10 atomes de carbone et 2 à 6 radicaux hydroxy unis à des atomes de carbone non aromatiques, par exemple l'éthylèneglycol, les propylèneglycols,  
 30 le diéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, les butanediols, le néopentylglycol, les hexanediols, les hexanetriols, le perhydrobisphénol, le di-(hydroxyméthyl) cyclohexane, le glycérol, le tri-(hydroxyméthyl)éthane, le tri-(hydroxyméthyl) propane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol et le mannitol ;

II.

des acides dicarboxyliques et polycarboxyliques  
 35 comportant 4 à 36 atomes de carbone et 2 à 4 radicaux carboxy ainsi que

leurs dérivés estérifiables tels que les anhydrides et les esters, par exemple l'acide ou l'anhydride phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide hexahydrotéréphtalique, l'acide hexahydro-isophtalique, les acides alkyltétrahydrophthaliques, l'anhydride endométhylènetétrahydro-  
phthalique, l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide maléique, l'acide fumarique, les acides gras dimères, l'acide trimellitique, l'acide pyromellitique et l'acide azélaïque ;

III. des acides monocarboxyliques comportant 6 à 24 atomes de carbone, par exemple l'acide octanoïque, l'acide éthyl-2 hexanoïque, l'acide benzoïque, l'acide p-tert-butylbenzoïque, l'acide hexahydrobenzoïque, des mélanges d'acides monocarboxyliques des huiles et graisses naturelles tels que les acides gras de l'huile de coco, les acides gras de l'huile de soja et les acides gras de l'huile de ricin, des acides gras hydrogénés et isomérisés tels que les acides gras "Conjuvandol" et leurs mélanges ; on peut également  
utiliser les acides gras sous forme de glycérides et les faire réagir avec transestérification et/ou déshydratation ;

IV. des monoalcools comportant 1 à 18 atomes de carbone, par exemple le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le cyclohexanol, l'alcool benzylique, l'isodécanol, le nonanol, l'octanol et l'alcool oléylique.

On peut obtenir les esters monomères et les oligo-esters de façon connue en soi par condensation dans une atmosphère gazeuse inerte à des températures de 100 à 260°C, de préférence de 130 à 220°C, en masse fondue ou en conditions azéotropes, comme décrit par exemple dans Methoden der Organischen Chemie (Méthodes de Chimie Organique) (Houben-Weyl), volume 14/2, 1-5, 21-23, 40-44, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, ou par C.R. Martens "Alkyd Resins", 51-59, Reinhold Plastics Appl. Series, Reinhold Publishing Comp., New York, 1961.

Le rapport des matières premières I à IV que l'on utilise pour préparer les oligo-esters A dépend principalement des propriétés désirées de la laque et des composants B et C du mélange. Il n'est pas toujours nécessaire d'utiliser conjointement les matières I, II, III et IV ; par exemple, on peut obtenir des oligo-esters appropriés à partir de diols et éventuellement de polyols et d'acides dicarboxyliques que l'on fait réagir jusqu'à un faible degré de condensation, ou à partir de monoalcools, d'acides tricarboxyliques et de diols et éventuellement de polyols, ou à partir d'acides monocarboxyliques, d'acides dicarboxyliques et/ou polycarboxyliques et de diols et/ou de polyols. Les poids moléculaires des produits réactionnels que l'on peut obtenir dépendent des rapports des quantités des matières

premières et du degré de condensation ; on sait que l'on peut les calculer et on peut entre autres consulter l'ouvrage de U. Hölfort, "Farbe und Lack 68", n°8 (1962), pages 513-517.

On utilise souvent des résines qui ne contiennent pas de radicaux dérivant d'acides dicarboxyliques ou polycarboxyliques. On évite ainsi la formation de condensats de poids moléculaire élevé. On obtient le même effet lorsqu'on utilise des résines comportant des radicaux d'acides dicarboxyliques ou polycarboxyliques dont un seul radical carboxylique est estérifié.

Les caractéristiques des polymères A correspondent au nombre des groupes fonctionnels présents dans ces polymères. En principe, le polymère A doit avoir une fonctionnalité moyenne de 2 à 4, de préférence de 2 à 3, et la fonctionnalité est la somme des fonctionnalités individuelles des groupes réactifs. On considère que la fonctionnalité est le nombre moyen de groupes chimiques réactifs par molécule.

On peut citer comme exemples de groupes fonctionnels,  $-CO-NH_2$  et  $-CO-NH-CH_2-O-CH_3$ , mais de préférence  $-OH$  et  $-COOH$ .

L'indice d'hydroxyle des composants A doit être compris entre 80 et 400, de préférence entre 120 et 280, et les indices d'acide des composants A doivent être compris entre 0 et 40 et de préférence entre 1 et 25. On sait que l'on peut obtenir l'indice d'acide et l'indice d'hydroxyle désirés en choisissant de façon appropriée la quantité et la nature des matières premières et le degré de condensation.

On peut bien entendu utiliser comme composant A des mélanges de diverses matières, à condition qu'elles ne présentent pas d'incompatibilité. Les composants A que l'on préfère particulièrement sont des esters, modifiés par des acides gras, monomères ou oligomères ou des mélanges contenant ces esters comme constituant principal.

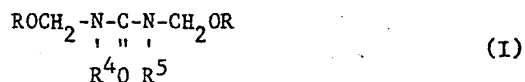
Les résines aminoplastes de réticulation B sont des résines qui contiennent par molécule plus de deux radicaux capables de réagir par exemple avec des radicaux hydroxy. Les résines aminoplastes préférées sont des résines d'urée, de mélamine ou de benzoguanamine qui sont éthérifiées par des monoalcools comportant 1 à 4 atomes de carbone ; ces résines sont décrites par exemple dans D.H. Solomon, "The Chemistry of Organic Film Formers", pages 235-240, John Wiley & Sons Inc., New York, 1967, ou dans Methoden der Organischen Chemie (Méthodes de Chimie Organique) (Houben-Weyl), volume 14/2, pages 319 et suivantes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963. On préfère particulièrement utiliser les hexaméthoxyméthylmélamines.

Les diisocyanates bloqués a) que l'on utilise comme composant C sont constitués de diisocyanates organiques comportant 4 à 27 atomes de carbone, tels que par exemple le diisocyanato-2,4 ou -2,6 toluène, le diisocyanato-1,3 benzène, le diisocyanato-4,4' diphenylméthane, le diisocyanato-1,3 ou -1,4 xylène, le diisocyanato-1,6 hexane, le diisocyanato-4,4' dicyclohexylméthane, le diisocyanato-2,4 ou -2,6 méthyl-1 cyclohexane, le diisocyanato-1,5 naphthalène et le diisocyanate d'isophorone, qui sont bloqués par des agents de blocage habituels tels que des oximes, des phénols et des esters maloniques. Ces composés sont décrits par exemple dans G.R. Griffin, Industrial and Eng. Chem., Prod. Res. Develop. vol. 1, n° 4 (1962), page 265 ; W.J. McKillig, Adv. Urethane Sci. Technol. 3 (1974), pages 81-107, S. Petersen, Liebigs Ann. Chem. 562, pages 205-228 (1949) et la demande de brevet DOS n° 2 220 806 déposée en République Fédérale d'Allemagne. On préfère les diisocyanates bloqués aliphatiques. L'emploi du diisocyanate d'isophorone bloqué par un ester malonique, qui est décrit par exemple dans la demande de brevet DOS n° 2 436 872 déposée en République Fédérale d'Allemagne, est particulièrement recommandé.

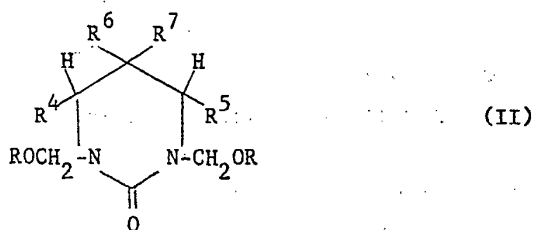
On peut citer comme exemples de composés b) appropriés comportant deux groupes de structure  $-CO-NH-CH_2OR$  par molécule les produits de la condensation de diamides d'acides dicarboxyliques et de formaldéhyde qui sont éventuellement éthérifiés par des monoalcools aliphatiques comportant 1 à 4 atomes de carbone. La préparation de ces alcoxyméthylidicarboxamides est décrite relativement au diamide de l'acide adipique dans "Methoden der Organischen Chemie (Méthodes de Chimie Organique) (Houben-Weyl), volume 14/2, page 377; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, et dans le cas des dérivés de l'acide oxalique, par M.M. Moosumzade, dans Azerbeid. Khim. Zh. 1963 (2), 13-20. Pour préparer les composés cités, on peut utiliser des acides dicarboxyliques comportant 2 à 24 atomes de carbone tels que par exemple l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, les acides cyclohexanedicarboxyliques, des acides gras dimères et des acides dicarboxyliques aromatiques-aliphatiques dont les radicaux carboxy ne sont pas fixés à des atomes de carbone aromatiques, ainsi que des esters d'acide bis-carbamique de diols, dont la réaction conduisant à l'agent d'allongement de chaîne est décrite relativement au butanediol-1,4 dans "Methoden der Organischen Chemie (Méthodes de Chimie Organique) (Houben-Weyl), volume 14/2, page 379, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963.

Des composants C particulièrement appropriés sont les composés c) qui renferment le radical  $\text{ROCH}_2-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{OR}$ .

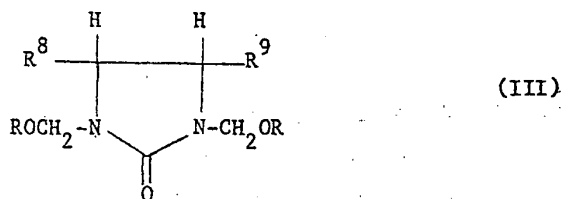
On peut citer comme exemples de composants c) renfermant le radical  $\text{ROCH}_2-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{OR}$ , les composés de formules :



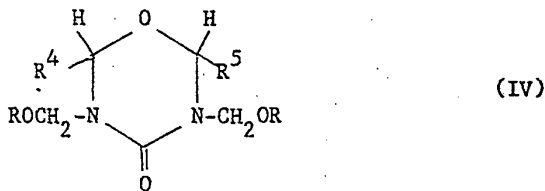
10



15



20



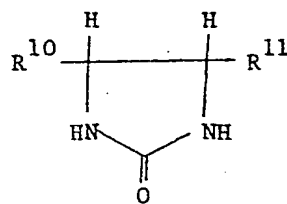
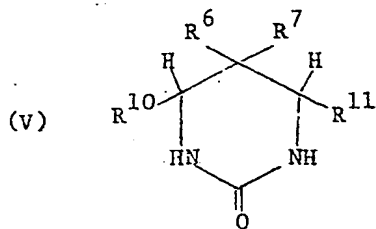
où

R et R<sup>4</sup> à R<sup>9</sup> représentent un atome d'hydrogène ou de préférence un radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone.

25

On préfère en particulier les urées de formule (I) où R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> représentent un atome d'hydrogène et R représente -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Comme composants c) appropriés ne contenant pas de radicaux de formule  $\text{ROCH}_2-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{OR}$ , on peut citer les composés de formules :



où

$R^{10}$  et  $R^{11}$  représentent  $-OH$ ,  $-OR^4$  ou  $-OR^5$ .

Cependant, on préfère particulièrement utiliser des dérivés d'urée cycliques tels que les N,N'-bis-(alcoxyméthyl)urées, la bis-(méthoxyméthyl)-3,5 tétrahydro-oxadiazine-1,3,5 one-4 [N,N'-bis-(méthoxyméthyl)urone] et la bis-(méthoxyméthyl)-1,3 imidazolidinone-2.

La quantité des composants A, B et C que l'on choisit dépend des propriétés désirées de la laque. Pour des teneurs élevées en composant B, on obtient des revêtements particulièrement durs et, pour des teneurs élevées en composant C, on obtient des revêtements particulièrement élastiques.

De nombreuses réactions possibles entre les composants individuels sont concevables dans le cas des laques au four de l'invention. Il est probable que, dans le cas idéal, le composant A réagisse avec le composant bifonctionnel C pour former des polymères essentiellement linéaires, de poids moléculaire élevé, qui sont ensuite insolubilisés par les agents de réticulation B.

On peut diluer les laques au four de l'invention avec des solvants habituels tels que des esters, des alcools ou des cétones, la quantité de solvant dépendant de la viscosité requise des laques. De préférence, la quantité de solvant ne dépasse pas 30 % en poids par rapport à la somme des composants A à C. On peut remplacer le solvant en totalité ou en partie par des diluants réactifs, c'est-à-dire des composés organiques à faible viscosité, qui, lors du séchage au four, ne sont pas éliminés de la pellicule de laque, mais sont unis au réseau polymère. On peut citer comme exemples de diluants réactifs appropriés des composés hydroxylés monomoléculaires comportant au moins deux radicaux hydroxy par molécule et ayant des poids moléculaires compris entre 66 et 1000, tels que ceux décrits dans les demandes de brevets DOS n° 2 253 300 et n° 2 433 489 déposées en République Fédérale d'Allemagne.

2392090

Les laques au four de l'invention peuvent renfermer 0,001 à 1 % en poids, par rapport à la somme des composants A à C, de catalyseurs de réticulation tels que par exemple des acides organiques sulfoniques, comme l'acide p-toluènesulfonique et/ou des composés organiques d'étain, par exemple le dilaurate de dibutyl-étain et/ou des amines tertiaires telles que par exemple la tributylamine.

De plus, les laques au four de l'invention peuvent renfermer d'autres auxiliaires et additifs tels que des inhibiteurs, des agents de régulation de la fluidité, des agents de matage, des agents d'antisédimentation, des antimousses, des plastifiants et similaires.

On peut appliquer les laques au four de l'invention généralement en couches épaisses de 40 à 180  $\mu$ m, selon des procédés habituels d'application tels que la coulée, la pulvérisation, le trempé et l'application à la brosse. On peut les durcir par traitement au four à des températures comprises entre 80 et 280°C, en général entre 100 et 160°C.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants dans lesquels les pourcentages et les parties sont exprimés en poids.

Préparation du composant A :

Résine 1

On chauffe lentement à 220°C, sous atmosphère d'azote et en agitant, 4422 parties de tri-(hydroxyméthyl)-1,1,1 propane et 9174 parties d'acide gras Conjuvandol, et on maintient l'ensemble à cette température en éliminant l'eau, jusqu'à ce qu'on atteigne un indice d'acide d'environ 1. Le poids moléculaire calculé de la résine obtenue est de 395.

Résine 2

On chauffe lentement à 220°C, sous atmosphère d'azote et en agitant, 268 parties de tri-(hydroxyméthyl)-1,1,1 propane et 244 parties d'acide benzoïque et on maintient l'ensemble à cette température en éliminant l'eau jusqu'à ce qu'on atteigne un indice d'acide d'environ 1. Le poids moléculaire calculé de la résine obtenue est de 238.

Résine 3

On chauffe lentement à 220°C, sous atmosphère d'azote et en agitant, 10 004 parties d'acide benzoïque, 22 796 parties d'acide gras Conjuvandol et 11 152 parties de pentaérythritol et on maintient l'ensemble à cette température en éliminant l'eau, jusqu'à ce qu'on atteigne un indice d'acide d'environ 3. On ajoute 9892 parties d'anhydride phtalique à 33 420 parties du produit réactionnel et on maintient le mélange obtenu à 140°C

jusqu'à ce qu'on atteigne un indice d'acide d'environ 80. Le poids moléculaire calculé de la résine obtenue est de 648.

#### Résine 4

5 On chauffe sous atmosphère d'azote en agitant, à une température interne de 150-193°C, 94 parties d'acide azélaïque et 124 parties d'éthylène-glycol jusqu'à ce que l'indice d'acide du mélange réactionnel soit d'environ 2. On élimine l'eau de la réaction avec une colonne Vigreux. On chasse ensuite l'excès d'éthylène-glycol par distillation sous vide. Le condensat qui  
10 demeure est un liquide de faible viscosité ayant un poids moléculaire calculé de 370 et une viscosité de 270 mPa.s.

Les exemples 1 et 2 suivants illustrent des laques claires selon l'invention. On les compare avec des laques claires sortant du cadre de l'invention obtenues dans les exemples comparatifs 3, 4 et 5 où, en plus de la résine 1, seul le composant C (exemples comparatifs 4 et 5) ou le  
15 composant B (exemple comparatif 3) est présent, mais non une combinaison de ces deux composants.

#### Exemple 1

On agite 39,4 parties de résine 1, 23,8 parties de résine 2, 67,8 parties d'une solution à 80 % de diisocyanate d'isophorone bloqué  
20 par un ester malonique dans l'acétate d'éthylglycol et 29,4 parties d'hexaméthoxyméthylmélamine, avec 0,3 partie d'acide p-toluènesulfonique, pour obtenir une laque claire.

#### Exemple 2

On agite 39,4 parties de résine 1, 23,8 parties de résine 2, 19,0 parties de bis-(méthoxyméthyl)urone, 20,6 parties d'hexaméthoxyméthyl-  
25 mélamine et 0,2 partie d'acide p-toluènesulfonique pour obtenir une laque claire.

#### Exemple comparatif 3

On agite 39,4 parties de résine 1, 23,8 parties de résine 2, 29,4 parties d'hexaméthoxyméthylmélamine et 0,3 partie d'acide p-toluène-  
30 sulfonique pour obtenir une laque claire ne contenant pas de composant C.

#### Exemple comparatif 4

On agite 39,4 parties de résine 1, 23,8 parties de résine 2 et 67,8 parties d'une solution à 80 % de diisocyanate d'isophorone bloqué  
35 par un ester malonique dans l'acétate d'éthylglycol, pour obtenir une laque claire ne contenant pas de composant B.

Exemple comparatif 5

On agite 39,4 parties de résine 1, 23,8 parties de résine 2, 19,0 parties de bis-(méthoxyméthyl)urone et 0,2 partie d'acide p-toluène-sulfonique pour obtenir une laque claire ne contenant pas de composant B.

- 5 On applique à des feuilles métalliques une couche épaisse d'environ 150  $\mu$ m des laques claires des exemples et exemples comparatifs 1 à 5 et on cuit au four pendant 30 min à 140°C. Les propriétés des revêtements figurent dans le tableau suivant ainsi que le résidu après traitement au four (déterminé par chauffage à 125°C pendant 90 min).

10		Résidu après séchage au four	Dureté	Essai de pliage
	Exemple 1	78,5 %	Dur à l'ongle	non fissuré
	Exemple 2	85,6 %	" " "	" "
15	Exemple comparatif 3	86,8 %	" " "	écaillé
	Exemple comparatif 4	76,3 %	Non dur à l'ongle	non fissuré
20	Exemple comparatif 5	90,3 %	Poisseux	" "

- Les résultats montrent que, bien qu'on puisse obtenir des résidus élevés après séchage au four avec les laques sortant du cadre de l'invention, les revêtements obtenus n'ont pas de bonnes propriétés mécaniques. Au contraire, les laques de l'invention permettent d'obtenir des résidus élevés après séchage au four et de bonnes propriétés mécaniques.

Exemple 6

- On combine 19,7 parties de résine 1, 11,9 parties de résine 2, 8,7 parties de N,N'-bis-(méthoxyméthyl)imidazolidinone-2, 7,5 parties d'hexaméthoxyméthylmélamine et 0,16 partie d'acide p-toluènesulfonique, pour obtenir une laque fluide ne contenant pas de solvant. On applique la laque à une bande métallique et on cuit au four pendant 30 min à 125°C. On obtient un revêtement dur, clair, résistant aux rayures et élastique.

Exemple 7

- On combine 19,7 parties de résine 1, 30,0 parties de résine 3, 47,6 parties de résine 2, 25,8 parties de N,N'-bis-(méthoxyméthyl)imidazolidinone-2 et 92,3 parties de dioxyde de titane pigmentaire pour former une base

pour laque blanche que l'on broie de façon habituelle. On ajoute 30,8 parties d'hexaméthoxyméthylmélamine et 0,3 partie d'acide p-toluènesulfonique (en solution dans le diluant) et on dilue le mélange avec de l'acétate d'éthylglycol jusqu'à une viscosité correspondant à un temps d'écoulement de 30 s (selon la norme allemande DIN 53 211, coupe DIN n° 4) et on pulvérise sur des plaques de verre. La laque diluée a un résidu après séchage au four (90 min à 125°C) de 78,5 %. Le revêtement de laque présente les propriétés suivantes :

Conditions de cuisson.	30 min/125°C	30 min/150°C
10 Brillant (Gardner, 20°C) Dureté au pendule (norme allemande DIN 53 157)	91 %  111 s	89 %  126 s

#### Exemple 8

On réunit 9,85 parties de résine 1, 34,15 parties de résine 3, 47,6 parties de résine 2, 18,8 parties de résine 4 et 31,1 parties de N,N'-bis-(méthoxyméthyl)urone, on mélange avec 102,4 parties de dioxyde de titane pigmentaire et on broie après un temps de mûrissement, de façon habituelle. On mélange la pâte ainsi obtenue avec 34,2 parties d'hexaméthoxyméthylmélamine, on ajoute 0,34 partie d'acide p-toluènesulfonique (dissous) et on dilue le mélange avec de l'acétate d'éthylglycol jusqu'à une viscosité correspondant à un temps d'écoulement de 30 s (norme allemande DIN 53 211, coupe DIN n° 4). On pulvérise la laque sur des plaques de verre et une feuille métallique et on cuit au four pendant 30 min à 150°C. Le revêtement de laque obtenu présente un brillant élevé (Gardner, 20°C : 86 %), une dureté au pendule élevée (126 s, selon la norme allemande DIN 53 157) et une bonne élasticité. Le résidu après séchage au four (déterminé comme dans l'exemple 7) est de 78,6 %.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Laque au four liquide à un seul composant, caractérisée en ce qu'elle est constituée de :
  - (A) 30 à 80 % en poids de monomères renfermant des radicaux hydroxy et/ou d'oligomères renfermant des radicaux hydroxy et ayant un poids moléculaire moyen inférieur à 1000,
  - (B) 3 à 60 % en poids d'au moins une résine aminoplaste de réticulation, et
  - (C) 3 à 50 % en poids d'un ou plusieurs constituants réactifs d'allongement de chaîne ayant un poids moléculaire inférieur à 1000, le ou les constituants réactifs d'allongement de chaîne (C) étant constitués de (a) un diisocyanate bloqué et/ou (b) un composé renfermant deux radicaux de formule  $-CO-NH-CH_2OR$  par molécule et/ou (c) un dérivé réactif d'urée, les pourcentages pondéraux étant exprimés par rapport à la somme des constituants A, B et C.
2. Laque au four liquide à un seul composant selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle renferme un pigment et/ou un auxiliaire ou additif additionnel.
3. Laque au four liquide à un seul composant selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'oligomère a un poids moléculaire moyen inférieur à 600.
4. Laque au four liquide à un seul composant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine aminoplaste du constituant B est le produit de la réaction du formaldéhyde avec l'urée, la mélamine ou la benzoguanamine, qui est éthérifié par un monoalcool comportant 1 à 4 atomes de carbone.
5. Laque au four liquide à un seul composant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'isocyanate bloqué est le diisocyanato-2,4 ou -2,6 toluène, le diisocyanato-1,3 benzène, le diisocyanato-4,4' diphénylméthane, le diisocyanato-1,3 ou -1,4 xylène, le diisocyanato-1,6 hexane, le diisocyanato-4,4' dicyclohexylméthane, le diisocyanato-2,4 ou -2,6 méthyl-1 cyclohexane, le diisocyanato-1,5 naphthalène ou le diisocyanate d'isophorone, bloqués par un oxime, un phénol ou un ester malonique.
6. Laque au four liquide à un seul composant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les constituants réactifs sont constitués d'un dérivé d'urée comportant un radical de formule générale  $ROCH_2-N-CO-N-CH_2OR$ , où chaque symbole R représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone.

7. Laque au four liquide à un seul composant selon la revendication 6, caractérisée en ce que le dérivé d'urée est une N,N'-bis-(alcoxyméthyl)urée, la bis-(méthoxyméthyl)-3,5 tétrahydro-oxadiazine-1,3,5 one-4 [N,N'-bis-(méthoxyméthyl)urone] ou la bis-(méthoxyméthyl)-1,3 imidazolidinone-2.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**